

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5857785号
(P5857785)

(45) 発行日 平成28年2月10日(2016.2.10)

(24) 登録日 平成27年12月25日(2015.12.25)

(51) Int. Cl.		F I	
CO8G 59/40	(2006.01)	CO8G 59/40	
CO8K 3/00	(2006.01)	CO8K 3/00	
CO8L 67/00	(2006.01)	CO8L 67/00	
CO8L 63/00	(2006.01)	CO8L 63/00	A

請求項の数 5 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2012-34928 (P2012-34928)
 (22) 出願日 平成24年2月21日(2012.2.21)
 (65) 公開番号 特開2012-207205 (P2012-207205A)
 (43) 公開日 平成24年10月25日(2012.10.25)
 審査請求日 平成26年10月6日(2014.10.6)
 (31) 優先権主張番号 特願2011-56060 (P2011-56060)
 (32) 優先日 平成23年3月15日(2011.3.15)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000222118
 東洋インキSCホールディングス株式会社
 東京都中央区京橋三丁目7番1号
 (72) 発明者 小林 英宣
 東京都中央区京橋二丁目3番13号 トー
 ヨーケム株式会社内
 (72) 発明者 荻原 直人
 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋
 インキSCホールディングス株式会社内
 (72) 発明者 罌 晟
 東京都中央区京橋二丁目3番13号 トー
 ヨーケム株式会社内
 審査官 繁田 えい子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱伝導性絶縁樹脂組成物および熱伝導性接着シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

付加型ポリエステル樹脂(A-1)と、2個以上のエポキシ基を有する化合物(c)とを反応させ、付加型ポリエステル樹脂(A-2)を得、

前記付加型ポリエステル樹脂(A-2)と、飽和または不飽和の環状構造と酸無水物環を有する化合物(b)とを反応させ、主鎖に環状構造を有する付加型ポリエステル樹脂(A-3)を製造し、

さらに前記付加型ポリエステル樹脂(A-3)と、分子内にエポキシ基を2個以上含有するエポキシ硬化剤(B)と、熱伝導性絶縁充填剤(C)とを攪拌混合する熱伝導性絶縁樹脂組成物の製造方法。

【請求項2】

ポリオール化合物(a)と、飽和または不飽和の環状構造と酸無水物環を有する化合物(b)とを反応させ、付加型ポリエステル樹脂(A-1)を得る、請求項1記載の熱伝導性絶縁樹脂組成物の製造方法。

【請求項3】

付加型ポリエステル樹脂(A-3)の酸価が、1~100mg KOH/gである、請求項1または2記載の熱伝導性絶縁樹脂組成物の製造方法。

【請求項4】

付加型ポリエステル樹脂(A-3)の重量平均分子量が、5000~500000である、請求項1~3いずれか1項記載の熱伝導性絶縁樹脂組成物の製造方法。

【請求項 5】

付加型ポリエステル樹脂 (A - 1) と、2 個以上のエポキシ基を有する化合物 (c) とを反応させ、付加型ポリエステル樹脂 (A - 2) を得、前記付加型ポリエステル樹脂 (A - 2) と、飽和または不飽和の環状構造と酸無水物環を有する化合物 (b) とを反応させ、主鎖に環状構造を有する付加型ポリエステル樹脂 (A - 3) を製造し、さらに前記付加型ポリエステル樹脂 (A - 3) と、分子内にエポキシ基を 2 個以上含有するエポキシ硬化剤 (B) と、熱伝導性絶縁充填剤 (C) とを攪拌混合して熱伝導性絶縁樹脂組成物とし、前記熱伝導性絶縁樹脂組成物により熱伝導性絶縁性樹脂層を形成する熱伝導性接着シートの製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子機器等から発する熱を逃がすために使用する熱伝導性シートに用いる熱伝導性絶縁樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、エレクトロニクス分野の発展が目覚しく、特に電子機器の小型化、軽量化、高密度化、高出力化が進み、これらの性能に対する要求がますます高度なものとなっている。電子回路の高密度化のために高絶縁信頼性と小型化が必要になる。そして、電子機器の高出力化による発熱による高温の問題が顕著となり、放熱性向上に対する要求が高い。

20

【0003】

エレクトロニクス分野では、絶縁材として高分子材料が使われている。そこで放熱性を向上させるため、高分子材料の熱伝導性の向上が望まれるようになった。しかし、高分子材料の熱伝導性の向上には限界があったため、高熱伝導性フィラ - を複合することによって、絶縁材の放熱性を改善していた。しかし、電子機器に対する放熱性向上の要求に加えて、絶縁信頼性向上の要求も高く、前記両物性を考慮した高分子材料が求められていた。

30

【0004】

そこで、これら要求を解決するために、例えば、酸価含有ポリエステル・ポリウレタン、エポキシ樹脂を主成分とする高分子組成物が開示されている（特許文献 1 参照）。また、また、ポリイミドシロキサン、両末端エポキシシロキサン、および硬化剤を含む樹脂組成物が開示されている（特許文献 2 参照）。また、エポキシ樹脂、イオン性不純物が可及的に少ない NBR ゴム、窒素含有フェノールノボラック樹脂を主成分とする熱硬化性樹脂組成物が開示されている（特許文献 3 参照）。また、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂用硬化促進剤、およびエラストマ - を含む樹脂組成物が開示されている（特許文献 4 参照）。また、水添ポリブタジエン骨格に着目した提案がなされている（特許文献 5）。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開平 11 - 116930 号公報

【特許文献 2】特開 2007 - 51212 号公報

【特許文献 3】特開 2004 - 91648 号公報

【特許文献 4】特開 2007 - 161811 号公報

【特許文献 5】特開平 11 - 114733 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【0006】

しかし、特許文献1では、熱伝導特性が良い高分子材料であったが、高レベルの絶縁信頼性、耐熱性を両立できなかった。

【0007】

また、特許文献2では、高分子材料はシロキサン樹脂特有の屈曲性と優れた耐熱性を有するものの、シロキサン骨格自体が、基材への密着性に乏しいため、架橋密度の低いエポキシシロキサンによる硬化では、十分な接着強度が得られないという問題があった、さらに加熱プレスにより熱硬化する際にはみ出しが多く発生するという加工性の悪さも問題であった。

【0008】

また、特許文献4では、エラストマ - 由来の高分子材料を使用しているため接着強度が悪いという問題があった。

【0009】

また、特許文献5では、カルボキシル基含有水添ポリブタジエン樹脂とエポキシ基を有するアクリル樹脂からなる複合樹脂を使用しているため、水添ポリブタジエン骨格由来の優れたフレキシブル性、および銅への密着性を有する。しかし複合樹脂を合成する際にエステル骨格が導入されるため、高温高湿にさらされた後の絶縁信頼性や耐薬品性など、一般的な電気回路用の絶縁材料としての基本特性に問題があった。

【0010】

本発明は、接着特性、半田耐熱性および絶縁信頼性を有する熱伝導性絶縁樹脂組成物並びに熱伝導性接着シートの提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記の課題を解決するために、主鎖中のエステル結合の隣に芳香環や脂肪族環のような環状構造が直接組み込まれたポリエステル樹脂、エポキシ硬化剤、熱伝導性絶縁充填剤等により構成した熱伝導性絶縁樹脂組成物を発明した。

【発明の効果】

【0012】

上記のように構成した本発明によれば、ポリエステル樹脂のエステル結合は、かさ高い環状構造の存在により保護されるため加熱時に分解されにくい。そのため、ポリエステル樹脂の絶縁信頼性を最大限に生かしつつ耐熱性も向上できた。さらに、当該ポリエステル樹脂とエポキシ硬化剤を組み合わせることで、半田耐熱性を達成しつつ接着特性の向上をすることができた。これにより、接着特性、半田耐熱性および絶縁信頼性を有する熱伝導性絶縁樹脂組成物並びに当該組成物を用いた熱伝導性接着シートを提供することができた。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明において付加型ポリエステル樹脂(A)は、主鎖のエステル結合の隣に環状構造を有することが重要である。高温時にエステル結合をかさ高い環状構造で保護できるため一般的な縮合型ポリエステル樹脂を用いた場合と比較して絶縁信頼性、耐熱性等を著しく向上することができる。

【0014】

付加型ポリエステル樹脂(A)は、例えば、ポリオール化合物(a)と、飽和また不飽和の環状構造と酸無水物環を有する化合物(b)とを反応させた付加型ポリエステル樹脂(A-1)を用いることが好ましい。

【0015】

本発明においてポリオール化合物(a)は、2個以上の水酸基を有し、さらにその構造中に重合度2以上の繰り返し単位を有するものである。ポリオール化合物(a)は、例えば、ポリエステルポリオール類、ポリカーボネートポリオール類、ポリエーテルポリオール類、ポリブタジエンポリオール類、およびポリシロキサンポリオール類などが好ましい。また、ポリオール化合物(a)は、重量平均分子量500~50000が好ましい。な

10

20

30

40

50

お本発明において重量平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（以下、「GPC」ともいう）測定によるポリスチレン換算の重量平均分子量を意味する。

【0016】

ポリエステルポリオール類としては、例えば、多官能アルコール成分と二塩基酸成分とが縮合反応したポリエステルポリオールがある。多官能アルコール成分のうちジオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ブチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、3,3'-ジメチロ-ルヘプタン、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、オクタンジオール、ブチルエチルペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、シクロヘキサジオール、ビスフェノールAなどが挙げられる。また、3個以上の水酸基を有する多官能アルコール成分としては、トリメチロ-ルエタン、ポリトリメチロ-ルエタン、トリメチロ-ルプロパン、ポリトリメチロ-ルプロパン、ペンタエリスリト-ル、ポリペンタエリスリト-ル、ソルビト-ル、マンニト-ル、アラビト-ル、キシリト-ル、ガラクト-ル、グリセリン等が挙げられる。また、リン原子を有するポリエステルポリオールも使用することができ、具体的には、2-(9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-イル)メチルコハク酸あるいはその酸無水物と、エチレングリコールとの重縮合物、または2-(9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-オキサイド-10-ホスファフェナントレン-10-イル)メチルコハク酸-ビス-(2-ヒドロキシエチル)-エステル、あるいはその重縮合によって得られるポリエステルポリオールが挙げられる。

【0017】

前記二塩基酸成分としては、テレフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸、無水フタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸等の脂肪族あるいは芳香族二塩基酸ないしはそれらの無水物が挙げられる。

【0018】

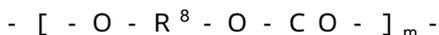
また、 ϵ -ブチロラクトン、 γ -プロピオラクトン、 δ -ブチロラクトン、 ϵ -バレロラクトン、 γ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 δ -カプロラクトン、 ϵ -ヘプタノラクトン、 γ -メチル- γ -プロピオラクトン等のラクトン類等の環状エステル化合物の開環重合により得られるポリエステルポリオールも使用できる。

【0019】

ポリカーボネートポリオール類とは、下記一般式(1)で示される構造を、その分子中に有するものである。

【0020】

一般式(1)



【0021】

(式中、 R^8 は、2価の有機残基、 m は、1以上の整数を表す。)

【0022】

ポリカーボネートポリオールは、例えば、(1)グリコールまたはビスフェノールと炭酸エステルとの反応、(2)グリコールまたはビスフェノールにアルカリの存在下でホスゲンを作用させる反応などで得られる。

【0023】

(1)の製法で用いられる炭酸エステルとして具体的には、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどが挙げられる。

【0024】

(1)および(2)の製法で用いられるグリコールまたはビスフェノールとして具体的には、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ブチレングリコール、3-メチル-1,5-ペ

10

20

30

40

50

ンタンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、3,3'-ジメチロ-ルヘブタン、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、オクタンジオール、ブチルエチルペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、シクロヘキサジオール、あるいはビスフェノールAやビスフェノールF等のビスフェノール類、前記ビスフェノール類にエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを付加させたビスフェノール類等も用いることができる。これらの化合物は1種または2種以上の混合物として使用することができる。

【0025】

ポリエーテルポリオール類としては、例えば、テトラヒドロフラン、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等のアルキレンオキサイドの重合体、共重合体、およびグラフト共重合体；ヘキサジオール、メチルヘキサジオール、ヘブタンジオール、オクタンジオール若しくはこれらの混合物の縮合により得られるポリエーテルポリオール類；ビスフェノールAやビスフェノールF等にエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを付加させてなるビスフェノール類等の芳香族ジオール類；トリメチロ-ルエタン、ポリトリメチロ-ルエタン、トリメチロ-ルプロパン、ポリトリメチロ-ルプロパン、ペンタエリスリト-ル、ポリペンタエリスリト-ル、ソルビト-ル、マンニト-ル、アラビト-ル、キシリト-ル、ガラクト-ル、グリセリン等の多価アルコールを原料の一部として用いて合成されたポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、エチレンオキサイド/プロピレンオキサイドのブロック共重合体またはランダム共重合体、ポリテトラメチレングリコール、テトラメチレングリコールとネオペンチルグリコールとのブロック共重合体またはランダム共重合体等のポリエーテルポリオール類などの水酸基が2個以上のものを用いることができる。

【0026】

ポリブタジエンポリオール類としては、例えば、その分子内の不飽和結合を水添したものも含み、ポリエチレン系ポリオール、ポリプロピレン系ポリオール、ポリブタジエン系ポリオール、水素添加ポリブタジエンポリオール、ポリイソブレンポリオール、水素添加ポリイソブレンポリオール等が挙げられる。

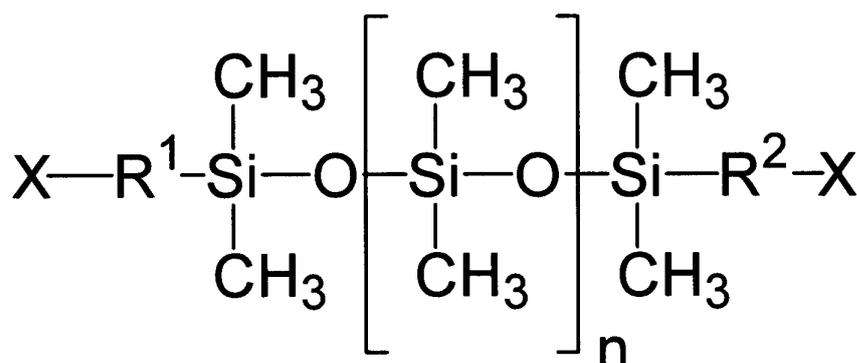
【0027】

ポリシロキサンポリオール類としては、一般式(2)および(3)で表される化合物が挙げられる。

一般式(2)

【0028】

【化1】



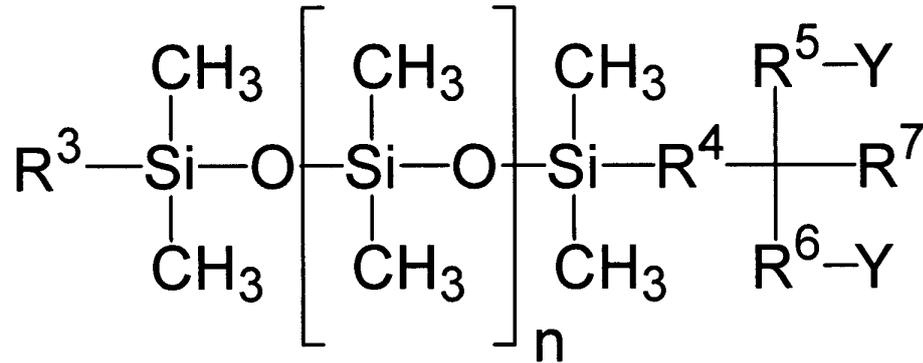
【0029】

(Xは、水酸基を表し、R¹、R²はそれぞれ炭素数1~6のアルキレン基を表し、nは、5以上の整数を表す。)

一般式(3)

【0030】

【化2】



10

【0031】

(Yは、水酸基を表し、R³は炭素数1～6のアルキル基、R⁴、R⁵、R⁶は、それぞれ炭素数1～6のアルキレン基、R⁷は水素原子または炭素数1～6のアルキル基を表し、nは、5以上の整数を表す。)

【0032】

これらポリオール化合物(a)の中でも、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸と3-メチル-1,5-ペンタンジオールからなるポリエステルジオール、1,6-ヘキサジオールのみをグリコールとして使用してなるポリカーボネートポリオールや、1,6-ヘキサジオールと3-メチル-1,5-ペンタンジオールとをグリコールとして使用してなるポリカーボネートジオール、1,9-ノナンジオールと2-メチル-1,8-オクタンジオールとをグリコールとして使用してなるポリカーボネートジオール、ポリテトラメチレングリコール、ポリプロピレングリコール、もしくはテトラメチレングリコールとネオペンチルグリコールとの共重合ポリエーテルポリオール、ポリブタジエンポリオール、水添ポリブタジエンポリオール、ポリシロキサンポリオール等は、主鎖骨格の柔軟性、耐熱性、耐加水分解性に優れることから、例えば熱伝導性接着シートに用いた場合に絶縁信頼性、屈曲性、耐熱性、耐湿性等に優れているため特に好ましい。これらのポリオール化合物(a)は、単独で使用しても良いし、複数を併用しても良い。

20

30

【0033】

また、ポリオール化合物(a)として上記ポリオール類に加えて、3官能のポリオールを用いることも好ましい。付加型ポリエステル樹脂(A)が分岐構造を有することになるため、熱伝導性接着シートの熱伝導性絶縁層として用いた場合、層の凝集力が増大することで接着強度や耐熱性をより向上できる。

【0034】

3官能のポリオールは、例えば、トリメチロルエタン、トリメチロルプロパン、ペンタエリスリトル、ソルビトル、マンニトル、アラビトル、キシリトル、ガラクトトル、グリセリン等の多価アルコール化合物が挙げられる。これらの中でも反応制御の面でトリメチロルプロパンやペンタエリスリトルを使用することが好ましい。

40

【0035】

本発明において飽和また不飽和の環状構造と酸無水物環を有する化合物(b)[以下、化合物(b)ということもある]は、脂環を有する化合物または芳香環を有する化合物が好ましく、脂環式二塩基酸無水物および芳香族二塩基酸無水物がより好ましい。化合物(b)以外の化合物を使用した場合、エステル結合由来の極性による基材密着性と耐熱性により、ある程度の接着強度と耐熱性は得られるものの、さらに高温高湿(例えば、温度:85、湿度:85%)のような厳しい条件下では絶縁信頼性が悪く、さらに耐熱性では、高温の半田試験や加湿状態での半田試験といった、より高度な半田耐熱性を満足できな

50

い。

【0036】

脂環を有する化合物は、例えば、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水ナジック酸、メチル無水ナジック酸、水素化メチル無水ナジック酸、スチレンドスチレンテトラヒドロ無水フタル酸、3,6-エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸等を挙げる
ことができる。

【0037】

芳香環を有する化合物は、例えば無水フタル酸、テトラブromo無水フタル酸、無水トリメリット酸等を挙げる
ことができる。

10

【0038】

これら飽和また不飽和の環状構造と酸無水物環を有する化合物(b)の中でも、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水ナジック酸、メチル無水ナジック酸、水素化メチル無水ナジック酸等は、エステル結合をより効果的に保護できるため、絶縁信頼性、半田耐熱性の観点から特に好ましい。

【0039】

付加型ポリエステル樹脂(A)は以下に説明する付加型ポリエステル樹脂(A-1)であることが好ましい。即ち、付加型ポリエステル樹脂(A-1)の合成は、ポリオール化合物(a)のヒドロキシル基の合計を1モルとした場合に、飽和また不飽和の環状構造と酸無水物環を有する化合物(b)に含まれる酸無水物基の合計が、0.7モル~1.3モルの割合で反応させることが好ましく、0.9モル~1.1モルの割合がより好ましい。酸無水物基の合計が0.7モルに満たない場合、得られる付加型ポリエステル樹脂(A)のカルボキシル基の量がエポキシ硬化剤との架橋が不足して耐熱性が不足する恐れがある。また、後述する2個以上のエポキシ基を有する化合物(c)との反応で、十分な反応が起こりにくく、付加型ポリエステル樹脂(A)の重量平均分子量が不足する恐れがある。また、酸無水物基の合計が1.3モルより多い場合も、2個以上のエポキシ基を有する化合物(c)と反応させる際に副反応が多く起こり、反応途中でゲル化を引き起こす場合がある。

20

30

【0040】

付加型ポリエステル樹脂(A-1)の合成は、公知の合成条件を用いることができる。例えば、フラスコにポリオール化合物(a)および溶剤を仕込み、窒素気流下、20~120で加熱・攪拌することで均一に溶解した後、飽和また不飽和の環状構造と酸無水物環を有する化合物(b)を投入し、攪拌しながら50~150で加熱することで付加型ポリエステル樹脂(A-1)を得ることができる。また、飽和また不飽和の環状構造と酸無水物環を有する化合物(b)を投入する前に、予めフラスコに仕込んだポリオール化合物(a)および溶剤を100以上で加熱・攪拌し、溶剤の一部を脱溶剤してもよい。この操作は、通常、系内の水分を除去(脱水処理)するために行い、この操作によって、飽和また不飽和の環状構造と酸無水物環を有する化合物(b)を反応させる際に、水による酸無水物基の開環反応を抑制することができる。

40

【0041】

本発明において付加型ポリエステル樹脂(A)は、付加型ポリエステル樹脂(A-1)に、2個以上のエポキシ基を有する化合物(c)を反応させた付加型ポリエステル樹脂(A-2)であることがより好ましい。2個以上のエポキシ基を有する化合物(c)を適切に選択することにより、接着強度をより向上させることができる。

【0042】

本発明において2個以上のエポキシ基を有する化合物(c)は、分子内にエポキシ基を2個含有する化合物であれば良い。2個以上のエポキシ基を有する化合物(c)は、具体的には、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジ

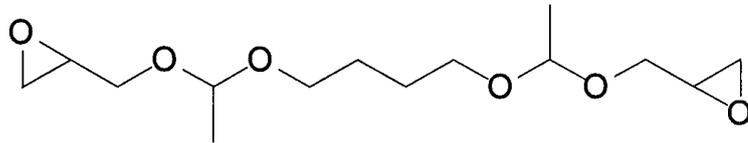
50

グリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオ-ルジグリシジルエーテル、ビスフェノールA・エピクロロヒドリン型エポキシ樹脂、ビスフェノールF・エピクロロヒドリン型エポキシ樹脂、ピフェノール・エピクロロヒドリン型エポキシ樹脂、グリセリン・エピクロロヒドリン付加物のポリグリシジルエーテル、レゾルシノ-ルジグリシジルエーテル、ポリブタジエンジグリシジルエーテル、ヒドロキノンジグリシジルエーテル、ジブロモネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、水添ビスフェノールA型ジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ジフェニルスルホンジグリシジルエーテル、ジヒドロキシベンゾフェノンジグリシジルエーテル、ピフェノールジグリシジルエーテル、ジフェニルメタンジグリシジルエーテル、ビスフェノールフルオレンジグリシジルエーテル、ビスクレゾ-ルフルオレンジグリシジルエーテル、ビスフェノキシエタノ-ルフルオレンジグリシジルエーテル、1,3-ビス(N,N-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、N,N-ジグリシジルアニリン、N,N-ジグリシジルトルイジン、特開2004-156024号公報、特開2004-315595号公報、特開2004-323777号公報に開示されている柔軟性に優れたエポキシ化合物や、下記式(1)-(3)で表される構造のエポキシ化合物等が挙げられる。

化学式(4)

【0043】

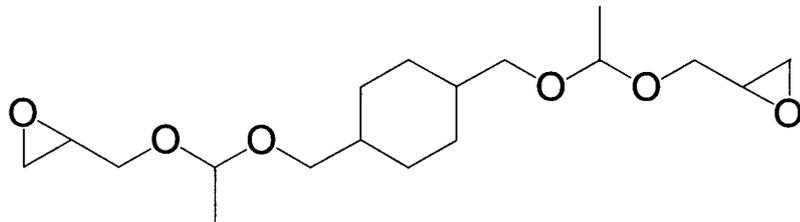
【化3】



化学式(5)

【0044】

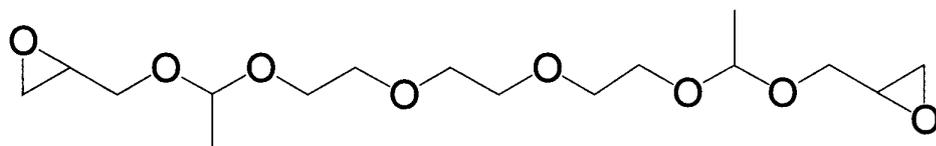
【化4】



化学式(6)

【0045】

【化5】



【0046】

これらの中でも、1,6-ヘキサジオ-ルジグリシジルエーテルは、付加型ポリエステル樹脂(A-2)の柔軟性をより向上させることができる。また、ビスフェノールA・エピクロロヒドリン型エポキシ樹脂は、付加型ポリエステル樹脂(A-2)に耐熱性をより

10

20

30

40

50

向上させることができる。2個以上のエポキシ基を有する化合物(c)は目的に応じて選択することが可能であり、これらは単独で使用しても良いし、複数を併用することも好ましい。

【0047】

付加型ポリエステル樹脂(A-2)を合成する場合に、付加型ポリエステル樹脂(A-1)と2個以上のエポキシ基を有する化合物(c)を反応させる割合は、付加型ポリエステル樹脂(A-1)のカルボキシル基の合計を1モルとした場合に、2個以上のエポキシ基を有する化合物(c)中のエポキシ基を0.5モル~1.5モルの割合で反応させることが好ましく、0.7モル~1.3モルの割合で反応させることがより好ましい。付加型ポリエステル樹脂(A-1)のカルボキシル基1モルに対し、2個以上のエポキシ基を有する化合物(c)中のエポキシ基の割合が0.5モル未満の場合、最終的に得られる付加型ポリエステル樹脂(A-2)の分子量が低くなるため、耐熱性が低下したり熱伝導性絶縁層が形成しにくくなる傾向にある。また、付加型ポリエステル樹脂(A-1)のカルボキシル基1モルに対し、2個以上のエポキシ基を有する化合物(c)中のエポキシ基の割合が1.5モルより多い場合、末端エポキシ基の量が多くなり、最終の合成段階で飽和また不飽和の環状構造と酸無水物環を有する化合物(b)を反応させる際に副反応が多く起こり、合成の途中でゲル化する場合がある。

10

【0048】

また、付加型ポリエステル樹脂(A-2)の合成は、公知の合成条件を用いることができる。例えば、フラスコに付加型ポリエステル樹脂(A-1)及び2個以上のエポキシ基を有する化合物(c)、溶剤を仕込み、攪拌しながら100~150で加熱することで付加型ポリエステル樹脂(A-2)を得ることができる。この際、必要に応じてトリフェニルホスフィンや、3級アミノ基含有化合物等の触媒を使用してもよい。

20

【0049】

本発明において付加型ポリエステル樹脂(A)は、付加型ポリエステル樹脂(A-2)と、飽和また不飽和の環状構造と酸無水物環を有する化合物(b)(以下、化合物(b)ということもある)とを反応させた付加型ポリエステル樹脂(A-3)であることがより好ましい。付加型ポリエステル樹脂(A-2)は側鎖にヒドロキシル基があり、そのヒドロキシル基と化合物(b)の酸無水物基が反応することで、側鎖にカルボキシル基が生成する。このカルボキシル基と、エポキシ硬化剤が架橋反応することで耐熱性をより向上させることができる。加えて側鎖のエステル結合の隣にかさ高い環状構造が存在することにより側鎖のエステル結合が高温で分解しにくくなるため耐熱性がより向上する。

30

【0050】

付加型ポリエステル樹脂(A-3)を合成する場合の付加型ポリエステル樹脂(A-2)に化合物(b)を反応させる割合は、付加型ポリエステル樹脂(A-2)のヒドロキシル基の合計を1モルとした場合に、飽和また不飽和の環状構造と酸無水物環を有する化合物(b)中の酸無水物基を0.05モル~0.95モルの割合で反応させることが好ましく、0.1モル~0.9モルの割合で反応させることがより好ましい。付加型ポリエステル樹脂(A-2)中のヒドロキシル基1モルに対し、化合物(b)中の酸無水物基の割合が0.05モル未満の場合、主鎖に導入できるカルボキシル基の量が少なく、架橋反応後の耐熱性向上の効果が見出しにくい傾向にある。また、0.95モルより多い場合、最終的に得られる付加型ポリエステル樹脂(A)のカルボキシル基の量が過剰になり接着強度が低下する傾向にある。

40

【0051】

本発明において、付加型ポリエステル樹脂(A-3)の合成は、公知の合成条件を用いることができる。例えば、フラスコに付加型ポリエステル樹脂(A-2)、化合物(b)、および溶剤を仕込み、攪拌しながら50~100で加熱することで付加型ポリエステル樹脂(A)を得ることができる。この反応は無触媒下でも進行するが、必要に応じて3級アミノ基含有化合物等の触媒を使用してもよい。

【0052】

50

本発明において付加型ポリエステル樹脂(A)の酸価は、1~100mg KOH/gが好ましく、5~90mg KOH/gがより好ましい。酸価が1mg KOH/gに満たない場合は、カルボキシル基が少ないため、硬化後の諸物性が低下する恐れがある。一方、酸価が100mg KOH/gを超えると熱伝導性絶縁層が硬くなりすぎて接着強度が不足する恐れがある。また、酸価が1~100mg KOH/gの範囲内において、1mg KOH/gに近い範囲で設計する場合、得られる塗膜の屈曲性や密着性が向上する傾向にある。一方、100mg KOH/gに近い範囲で設計する場合、架橋点が多くなることから、最終的に得られる塗膜の耐熱性が向上する傾向にある。

【0053】

本発明において付加型ポリエステル樹脂(A)の重量平均分子量は、5000~5000000が好ましく、10000~300000がより好ましい。重量平均分子量が5000に満たない場合は、半田耐熱性及び屈曲性が不足する恐れがある。一方、重量平均分子量が50000を超えると、熱伝導性絶縁樹脂組成物の粘度が高くなりすぎるため塗工性が低下する恐れがある。また、重量平均分子量が5000~500000の範囲内において、5000に近い値で設計する場合、得られる樹脂の末端(すなわちカルボキシル基)が多いことから、架橋性に富む樹脂が得られるため、熱伝導性絶縁層の耐熱性が向上する傾向にある。一方、50000に近い値で設計する場合、熱伝導性絶縁層は、密着性や屈曲性に優れる傾向にある。

【0054】

本発明の付加型ポリエステル樹脂(A)は、主鎖のエステル結合を合成する際に、任意成分として前記ポリオール化合物(a)以外のヒドロキシル基を1個以上有する化合物やヒドロキシル基以外の官能基を有する化合物等を使用することができる。

【0055】

前記ポリオール化合物(a)以外のヒドロキシル基を1個以上有する化合物は、モノアルコ-ル化合物(a-1-1)、分子中に2個のヒドロキシル基を有するジオ-ル化合物(a-1-2)、分子中に3個以上のヒドロキシル基を有する化合物(a-1-3)が好ましい。これらの化合物には、分子中に、ヒドロキシル基以外の架橋性官能基を有してもよい。

【0056】

モノアルコ-ル化合物(a-1-1)は、例えば、メタノ-ル、エタノ-ル、n-プロパノ-ル、イソプロパノ-ル、n-ブタノ-ル、イソブタノ-ル、タ-シャリ-ブタノ-ル、ラウリルアルコ-ル、ステアリルアルコ-ルなどの脂肪族モノアルコ-ル；シクロヘキサノ-ル等の脂環族モノアルコ-ル；ベンジルアルコ-ル、フルオレノ-ル、等の芳香族モノアルコ-ル；フェノール、メトキノン等のフェノール類；ヒドロキシル基以外の官能基を併有するモノアルコ-ル化合物として、1,2-ヒドロキシステアリン酸等のヒドロキシル基含有カルボン酸化合物、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレ-ト(「2-ヒドロキシエチルアクリレ-ト」と「2-ヒドロキシエチルメタクリレ-ト」とをあわせて、「2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレ-ト」と表記する。以下同様。)、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレ-ト等のヒドロキシル基含有(メタ)アクリレ-ト化合物、グリシド-ルなどのヒドロキシル基含有エポキシ化合物、オキセタンアルコ-ルなどのヒドロキシル基含有オキセタン化合物が挙げられる。その他、片末端メトキシ化ポリエチレングリコール、片末端メトキシ化ポリプロピレングリコール、モノアルコ-ルを開始剤としたカプロラクトン付加重合物などのオリゴマ-型モノアルコ-ルが挙げられる。これらの中でもヒドロキシル基の反応性や反応制御を考慮するとラウリルアルコ-ル、ステアリルアルコ-ル、シクロヘキサノ-ル、1,2-ヒドロキシステアリン酸、グリシド-ル、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレ-ト、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレ-トが好ましい。

【0057】

本発明においてモノアルコ-ル化合物(a-1-1)を用いると、付加型ポリエステル樹脂(A)の末端を封止することができるため、低分子量の付加型ポリエステル樹脂(A)

10

20

30

40

50

)を合成する場合など重量平均分子量の調整が必要な時に、好適に用いることができる。また、モノアルコ-ル化合物(a-1-1)がヒドロキシル基以外の架橋性官能基を有する場合、付加型ポリエステル樹脂(A)の末端にカルボキシル基以外の官能基を導入することができるため、付加型ポリエステル樹脂の末端変性が必要な時に、好適に用いることができる。

【0058】

分子中に2個のヒドロキシル基を有するジオ-ル化合物(a-1-2)は、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオ-ル、2-メチル-2-エチル-1,3-プロパンジオ-ル、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオ-ル、2-メチル-2-プロピル-1,3-プロパンジオ-ル、2-ブチル-2-メチル-1,3-プロパンジオ-ル、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオ-ル、3-メチル-1,5-ペンタンジオ-ル、2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオ-ル、2-メチル-2,4-ペンタンジオ-ル、1,3,5-トリメチル-1,3-ペンタンジオ-ル、2-メチル-1,8-オクタンジオ-ル、3,3'-ジメチロ-ルヘプタン、プロパンジオ-ル、1,3-ブタンジオ-ル、1,4-ブタンジオ-ル、1,5-ペンタンジオ-ル、1,6-ヘキサジオ-ル、1,9-ノナンジオ-ル、ネオペンチルグリコール、オクタンジオ-ル、3-ブチル-3-エチル-1,5-ペンタンジオ-ル、2-エチル-1,6-ヘキサジオ-ル、シクロヘキサジオ-ル、シクロヘキサジメタノ-ル、トリシクロデカンジメタノ-ル、シクロペンタジエンジメタノ-ル、ダイマ-ジオ-ル、水素添加ビスフェノールA、スピログリコール等の脂肪族あるいは脂環族ジオ-ル類; 1,3-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,2-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、4,4'-メチレンジフェノール、4,4'-(2-ノルボルニリデン)ジフェノール、4,4'-ジヒドロキシビフェノール、o-, m-, および p-ジヒドロキシベンゼン、4,4'-イソプロピリデンフェノール、1,2-インダンジオ-ル、1,3-ナフタレンジオ-ル、1,5-ナフタレンジオ-ル、1,7-ナフタレンジオ-ル、9,9'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9'-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン等の芳香族ジオ-ル類等を挙げることができる。その他、硫黄原子含有ジオ-ル、臭素原子含有ジオ-ルなどが挙げられる。

【0059】

ヒドロキシル基以外の官能基を有する化合物は、官能基として3級アミノ基、カルボキシル基等が好ましい。

【0060】

3級アミノ基を含有する化合物は、例えば、N,N-ビス(2-ヒドロキシプロピル)アニリン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アニリン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)メチルアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)プロピルアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)ブチルアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)ヘキシルアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)オクチルアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)ベンジルアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)シクロヘキシルアミンなどの3級アミノ基含有ジオ-ル化合物が挙げられる。これらの中でもN,N-ビス(2-ヒドロキシプロピル)アニリン等を使用する場合、熱伝導性絶縁層の凝集力が増大することで屈曲性を保持したまま、より耐熱性を向上できる点で好ましい。

【0061】

カルボキシル基を含有する化合物は、例えば、ジメチロ-ルブタン酸、ジメチロ-ルプロピオン酸、3-ヒドロキシサリチル酸、4-ヒドロキシサリチル酸、5-ヒドロキシサリチル酸、2-カルボキシ-1,4-シクロヘキサジメタノ-ルなどが挙げられる。これらの中でもジメチロ-ルブタン酸やジメチロ-ルプロピオン酸を用いると、付加型ポリエステル樹脂(A)の主鎖末端のカルボキシル基の数を増やすことができる。そこで、付加型ポリエステル樹脂(A-1)と1分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有する

化合物(c)を反応させる場合、より重量平均分子量をより高く合成できる傾向にある。

【0062】

ここで、ポリオール化合物(a)と、ヒドロキシル基含有化合物(a-1)は本発明で目的に応じて任意の割合で用いることができ、ポリオール化合物(a)中のヒドロキシル基1モルに対し、ヒドロキシル基含有化合物(a-1)中のヒドロキシル基を0.01モル~1モル、好ましくは0.05モル~0.5モルの割合で用いる。ポリオール化合物(a)中のヒドロキシル基1モルに対し、ヒドロキシル基含有化合物(a-1)中のヒドロキシル基を0.01モル未満の割合で使用する場合(すなわちポリオール化合物(a)単独で使用する場合)、ポリオール化合物(a)だけでも十分な絶縁信頼性、耐熱性、接着強度を発現することができるが、より高い耐熱性が得にくくなる。また、1モルより多い場合、最終的に得られる塗膜の凝集力が増大しすぎてしまい、接着強度が低下する傾向にある。

10

【0063】

本発明においてエポキシ硬化剤(B)は、分子内にエポキシ基を2個以上含有する化合物であればよく、特に限定されるものではない。

【0064】

具体的には、例えばエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオ-ルジグリシジルエーテル、ビスフェノールA・エピクロロヒドリン型エポキシ樹脂、ビスフェノールF・エピクロロヒドリン型エポキシ樹脂、ビスフェノールS・エピクロロヒドリン型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD・エピクロロヒドリン型エポキシ樹脂、ビスフェノール・エピクロロヒドリン型エポキシ樹脂、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加体もしくはプロピレンオキシド付加体のエピクロロヒドリン型エポキシ樹脂、グリセリン・エピクロロヒドリン付加物のポリグリシジルエーテル、ナフタレンジオ-ルジグリシジルエーテル、レゾルシノ-ルジグリシジルエーテル、ポリブタジエンジグリシジルエーテル、ヒドロキノンジグリシジルエーテル、ジブロモネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、水添ビスフェノールA型ジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ジフェニルスルホンジグリシジルエーテル、ジヒドロキシベンゾフェノンジグリシジルエーテル、ビスフェノールジグリシジルエーテル、ジフェニルメタンジグリシジルエーテル、ビスフェノールフルオレンジグリシジルエーテル、ビスクレゾ-ルフルオレンジグリシジルエーテル、ビスフェノキシエタノ-ルフルオレンジグリシジルエーテル、1,3-ビス(N,N-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、N,N-ジグリシジルアニリン、N,N-ジグリシジルトルイジン、特開2004-156024号公報、特開2004-315595号公報、特開2004-323777号公報に開示されている柔軟性に優れたエポキシ化合物や、前記式(4)~(6)で表される構造のエポキシ化合物等が挙げられる。

20

30

【0065】

さらに、トリスヒドロキシエチルイソシアヌレ-トトリグリシジルエーテル、トリグリシジルイソシアヌレ-ト、ジャパンエポキシレジン株式会社製「エピコ-ト1031S」、「エピコ-ト1032H60」、「エピコ-ト604」、「エピコ-ト630」の他、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾ-ルノボラック型エポキシ樹脂、特開2001-240654号公報に開示されているジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、エチレングリコール・エピクロロヒドリン付加物のポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリト-ルポリグリシジルエーテル、トリメチロ-ルプロパンポリグリシジルエーテル、N,N,N',N'-テトラグリシジル-m-キシレンジアミン、等が挙げられる。また、エポキシ基以外の他の熱硬化性基を併有する化合物も使用できる。例えば、特開2001-59011号公報や、2003-48953号公報に開示されているシラン変性エポキシ樹脂が挙げられる。

40

【0066】

特に、トリスヒドロキシエチルイソシアヌレ-トトリグリシジルエーテル、トリグリシ

50

ジレイソシアヌレ - ト等のイソシアヌレ - ト環含有エポキシ化合物は、本発明に使用した場合、ポリイミドや銅に対して接着強度が向上する傾向があり、好ましい。また、ジャパンエポキシレジン株式会社製「エピコ - ト 1 0 3 1 S」、「エピコ - ト 1 0 3 2 H 6 0」、「エピコ - ト 6 0 4」、「エピコ - ト 6 3 0」は、多官能であり、かつ、耐熱性に優れるため、本発明において非常に好ましく、また、脂肪族系のエポキシ化合物や、特開 2 0 0 4 - 1 5 6 0 2 4 号公報、特開 2 0 0 4 - 3 1 5 5 9 5 号公報、特開 2 0 0 4 - 3 2 3 7 7 7 号公報記載のエポキシ化合物は、硬化塗膜の柔軟性に優れるため、好ましい。また、特開 2 0 0 1 - 2 4 0 6 5 4 号公報記載のジシクロペンタジエン型エポキシ化合物や、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾ - ルノボラック型エポキシ樹脂、ピフェノール・エピクロロヒドリン型エポキシ樹脂、などは、本発明において、熱硬化性および吸湿性や耐熱性をはじめとする硬化塗膜の耐久性の面で優れており好ましい。

10

【 0 0 6 7 】

また、本発明ではエポキシ硬化剤 (B) に加えて、例えば、分子内にエポキシ基を 1 個有する化合物を併用できる。具体的には、例えば、N - グリシジルフタルイミド、グリシド - ル、グリシジル (メタ) アクリレ - ト等の化合物が好ましい。これらを併用することで熱伝導性絶縁層の架橋密度を制御することが容易になる。具体的には、例えば、N - グリシジルフタルイミド、グリシド - ル、グリシジル (メタ) アクリレ - ト等の化合物が挙げられる。

【 0 0 6 8 】

本発明においてエポキシ硬化剤 (B) の使用量は、付加型ポリエステル樹脂 (A) 1 0 0 重量部に対して、0 . 5 重量部 ~ 1 0 0 重量部の割合で加えることが好ましく、1 重量部 ~ 8 0 重量部がより好ましい。硬化剤 (B) の使用量が 0 . 5 重量部に満たない場合、熱伝導性絶縁層の架橋密度が不足し、接着強度や耐熱性が不足する恐れがある。一方、使用量が 1 0 0 重量部よりも多い場合、熱伝導性絶縁層の架橋密度が過剰になり、屈曲性のみならず接着強度も低下する恐れがある。

20

【 0 0 6 9 】

本発明において熱伝導絶縁信頼性充填剤 (C) は、熱伝導性絶縁層に熱伝導性を付与する化合物である。熱伝導絶縁信頼性充填剤 (C) は、具体的には、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素など金属酸化物、金属窒化物、水和金属化合物や結晶性シリカ、非結晶性シリカ、炭化ケイ素などが好ましい。これらの中でも酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素がより好ましく、酸化アルミニウムが耐熱性、絶縁信頼性の観点から特に好ましい。また、球状酸化アルミニウムは熱伝導性絶縁層中に最密充填できる点で優れており、充填量を多量に添加した場合でも樹脂組成物の弾性率の上昇も少ない点で最も好ましい。

30

【 0 0 7 0 】

熱伝導絶縁信頼性充填剤 (C) の粒子径は、通常、0 . 1 ~ 2 5 0 μm が好ましく、0 . 5 ~ 1 0 0 μm がより好ましい。粒子形状は、球状、針状、フレーク状、樹枝状などのいかなる形状でもよい。熱伝導絶縁信頼性充填剤の平均粒径は、一般的なレーザー回折法、散乱法などにより測定して求めることができ、その微粒子集合体の投影面積に等しい円を仮定したときの直径の平均値を平均粒径とする。

40

【 0 0 7 1 】

熱伝導絶縁信頼性充填剤 (C) は、体積比で付加型ポリエステル樹脂 (A) 1 0 0 に対して、3 0 ~ 1 3 0 の割合、または、重量比で付加型ポリエステル樹脂 (A) 1 0 0 に対して、1 2 ~ 5 2 0 の割合で使用することが好ましい。熱伝導絶縁信頼性充填剤 (C) を前記の体積比や重量比の範囲で使用すると熱伝導性接着シートの熱伝導性を 0 . 5 W / m \cdot k 以上にすることができる。一方、範囲外で使用すると割合が少ない場合、目的の熱伝導性が得られない恐れがある。また、使用する割合が多すぎる場合、接着特性や絶縁信頼性が低下する恐れがある。なお電子部品からの熱を放散するために 0 . 5 W / m \cdot k 以上の熱伝導率が好ましい。

50

【0072】

本発明の熱伝導性絶縁樹脂組成物には、密着性向上のためにカップリング剤を配合することもできる。また、難燃性付与のために水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムを配合することが出来る。また、イオン補足剤を配合することで吸湿時の絶縁信頼性を向上できる。またレベリング剤等も配合できる。

【0073】

本発明の熱伝導性絶縁樹脂組成物は、組成物中に熱伝導絶縁信頼性充填剤(C)を均一に分散するため溶剤を加えることが好ましい。

【0074】

前記溶剤は、比較的低沸点の、メチルエチルケトン、アセトン、メチルイソブチルケトン、2-エトキシエタノール、トルエン、ブチルセルソルブ、メタノール、エタノール、2-メトキシエタノールなどが好ましい。また、塗工時の乾燥速度を調整するために高沸点溶剤を加えてもよい。高沸点溶剤としては、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、メチルピロリドン、シクロヘキサノンが好ましい。

10

【0075】

熱伝導性絶縁樹脂組成物は、付加型ポリエステル樹脂(A)と、エポキシ硬化剤(B)と、熱伝導性絶縁充填剤(C)と溶剤を攪拌混合することで製造することが好ましい。

【0076】

攪拌混合には、例えば、スキャンデックス、ペイントコンディショナー、サンドミル、らいかい機、三本ロールおよびビーズミルなどにより、またこれらを組み合わせで行うことができる。さらに攪拌混合後に熱伝導性絶縁樹脂組成物から気泡を除去するために真空脱泡することが好ましい。

20

【0077】

本発明の熱伝導性接着シートは、基材上に熱伝導性絶縁樹脂組成物を塗工・乾燥することで形成した熱伝導性絶縁層を有するシートである。なお熱伝導性接着シートは熱伝導性フィルム等と称されることもある。

【0078】

塗工方法としては、公知の、ナイフコート、ダイコート、リップコート、ロールコート、カーテンコート、バーコート、グラビアコート、フレキシコート、ディップコート、スプレーコート、スピンコートなどを用いることができる。

30

【0079】

基材は、ポリエステルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリイミドフィルムなどのプラスチックフィルムや、それらに離型処理したフィルム(以下、剥離フィルムともいう)などを使用することができる。さらに、アルミニウム、銅、ステンレス、ベリリウム銅などの金属や、これらの合金の箔状物を基材として使用することができる。

【0080】

熱伝導性絶縁層の厚さは、適宜に決定しうるが、接着特性や熱伝導性などの観点より、通常10~200 μ m、好ましくは30~150 μ mとするのがよい。

【0081】

本発明の熱伝導性接着シートは、放熱対象である電子部品と放熱部材を貼り付けるシートとして使用することが好ましい。使用方法としては両者を圧着して加熱することで強力に密着できる。

40

【0082】

電子部品は、例えばLED用基板、ICチップ、ハイブリッドパッケージ、マルチモジュール、パワートランジスタ、プラスチックや集積回路などが挙げられる。

【0083】

放熱部材は、例えば、熱伝導性基材の形成材としてアルミニウムや銅などの金属の箔状物やシート状物などからなるヒートシンクや、その他の放熱機などが挙げられる。

【0084】

50

本発明の熱伝導性絶縁樹脂組成物および熱伝導性接着シートは、上記の電子部品と放熱部材との接着のみならず、建材、車両、航空機、船舶などの放熱部材の接着用途に幅広く使用できる。

【実施例】

【0085】

以下、実施例により、本発明をさらに具体的に説明するが、以下の実施例は本発明の権利範囲を何ら制限するものではない。なお、実施例における、「部」および「%」は、それぞれ「重量部」および「重量%」を表し、Mwは重量平均分子量を意味する。

【0086】

<重量平均分子量(Mw)の測定>

Mwの測定は東ソ - 株式会社製GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィ)「HPC-8020」を用いた。GPCは溶媒(THF;テトラヒドロフラン)に溶解した物質をその分子サイズの差によって分離定量する液体クロマトグラフィである。本発明における測定は、カラムに「LF-604」(昭和電工株式会社製:迅速分析用GPCカラム:6mmID×150mmサイズ)を直列に2本接続して用い、流量0.6ml/min、カラム温度40の条件で行い、重量平均分子量(Mw)の決定はポリスチレン換算で行った。

【0087】

[合成例1]

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、導入管、温度計を備えた4口フラスコに、ポリカーボネートジオ - ル(クラレポリオール C-2090:株式会社クラレ製:3 - メチル - 1,5 - ペンタンジオ - ル/1,6 - ヘキサジオ - ル = 9/1(モル比)の共重合ポリカーボネートジオ - ル:水酸基価 = 56mg KOH/g, Mw = 2000) 292.1部、主鎖用の酸無水物基含有化合物としてテトラヒドロ無水フタル酸(リカシッドTH:新日本理化株式会社製) 44.9部、溶剤としてトルエン350部を仕込み、窒素気流下、攪拌しながら60まで昇温し、均一に溶解させた。続いてこのフラスコを110に昇温し、3時間反応させた。その後、40に冷却後、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(YD-8125:東都化成株式会社製:エポキシ当量 = 175g/eq) 62.9部、触媒としてトリフェニルホスフィン4部を添加して110に昇温し、8時間反応させた。室温まで冷却後、側鎖用の酸無水物基含有化合物としてテトラヒドロ無水フタル酸11.8部を添加し、110で3時間反応させた。室温まで冷却後、トルエンで不揮発分が35%になるよう調整し、ポリエステル樹脂溶液を得た。本合成例によって得た付加型ポリエステル樹脂(A)の重量平均分子量は12600、実測による樹脂不揮発分の酸価は15.3mg KOH/gであった。

【0088】

[合成例2~29、比較合成例1~7]

合成例の原料を表1~3に記載した原料に代えた以外は、合成例1と同様に合成を行い、ポリエステル樹脂を得た。

【0089】

10

20

30

【 表 1 】

表 1

	合成例1	合成例2	合成例3	合成例4	合成例5	合成例6	合成例7	合成例8	合成例9	合成例10	合成例11	合成例12	合成例13	合成例14	合成例15
	重量部	C2090 292.1	C2090 303.5	C2090 308.3	C2090 308.2	C2090 297.5	C2090 304.8	C2090 303.9	C2090 280	C2090 280	C2090 280	C2090 280	C2090 280	C2090 280	T5652 308.9
モル比	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.92	0.92	0.93	0.92	0.92	0.92	1.00	1.00
重量部								2.24	3.65	6.44	1.78	2.51	1.61		
モル比								0.08	0.08	0.07	0.08	0.08	0.08		
主鎖用の 酸無水物基含有化合物	TH	TH	TH	TH	HNA-100	無水フタル酸 TH/無水TMA	TH/無水TMA	TH	TH	TH	TH	TH	TH	TH	TH
重量部	44.9	46.7	47.5	47.5	53.6	45.1	38/9.6	46.2	46.2	46.2	46.2	46.2	47	46.9	48
モル比	2.02	2.02	2.03	2.03	2.00	2.00	1.97	2.00	2.00	2.02	2.00	2.00	2.03	2.00	2.00
エポキシ化合物	YD-8125	YD-8125	YD-8125	YD-8125	YD-8125	YD-8125	YD-8125	YD-8125	YD-8125	YD-8125	YD-8125	YD-8125	YD-8125	EX-216L	EX-214L
重量部	62.9	49.8	44.3	44.3	48.8	50	49.9	49.9	49.9	49.9	49.9	49.9	49.9	44.1	36.1
モル比	1.25	0.95	0.83	0.83	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.96	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95
側鎖用の 酸無水物基含有化合物	TH	TH	TH	TH	TH	TH	TH	TH	TH	TH	TH	TH	TH	TH	TH
重量部	11.8	9.3	8.3	16.6	9.2	9.4	9.4	9.4	9.4	9.4	9.4	9.4	9.4	9.5	9.7
モル比	0.53	0.40	0.35	0.71	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.40	0.40
重量平均分子量	12600	55100	14500	55700	54200	54800	76100	48300	49100	53700	65200	49800	63600	52100	51000
酸価[mgKOH/g]	15.3	13.5	12.4	20.7	13.5	13.5	15.7	13.2	14	13.6	16.5	13.3	17.4	13.1	13.5

表中のモル比は、ポリオール化合物（a）の水酸基を1モルとしたときの各原料の官能基比率を示した。

【 0 0 9 1 】

【 表 2 】

表2

	合成例16	合成例17	合成例18	合成例19	合成例20	合成例21	合成例22	合成例23	合成例24	合成例25	合成例26	合成例27	合成例28	合成例29
ポリオール化合物(a)	UC-100	PTG-2000SN	PTG-2000SN	PTG-L2000	GI-2000	G-2000	G-2000	Poly ip	Poly ip	KF6002	P-1041	P-2041	C2090	C590
	256.2	303.3	280	299.5	306.9	310.1	286	295.4	270	329.9	256.2	312.4	330.75	208.9
	1.00	1.00	0.92	1.00	1.00	1.00	0.93	1.00	0.88	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
(a)以外の ポリオール化合物			スヒログリコール				スヒログリコール		スヒログリコール					
			3.65				3.34		4.26					
主観用の 酸無水物基含有化合物			0.08				0.07							
	TH	TH	TH	TH	TH	TH	TH	TH	TH	TH	TH	TH	TH	TH
	77.9	46.1	46.2	47.9	44.4	42.8	42.9	49.9	49.8	33.4	77.9	47.9	33.1	83.6
	2.00	2.00	2.00	2.10	1.90	1.82	1.84	2.78	2.67	2.00	2.00	2.02	1.32	1.32
エポキシ化合物	EX-212L	YD-8125	YD-8125	YD-8125	YD-8125	YD-8125	YD-8125	YD-8125	YD-8125	YD-8125	EX-212L	EX-212L	YD8125	EX-212L
	65.9	50.6	50.6	52.5	48.7	46.9	47	54.7	54.7	36.7	65.9	40.2	36.2	107.5
	0.95	0.97	0.96	1.02	0.92	0.88	0.89	1.34	1.29	0.97	0.95	0.95	0.64	0.95
	TH	TH	TH	TH	TH	TH	TH	TH	TH	TH	TH	TH	TH	TH
側鎖用の 酸無水物基含有化合物	15.8	9.3	9.3	9.7	9	8.7	8.7	10.1	10.1	6.8	15.8	9.6	3.34	128.7
	0.41	0.40	0.40	0.43	0.39	0.37	0.37	0.56	0.54	0.41	0.41	0.40	0.13	2.03
重量平均分子量	31500	53080	51200	51100	55100	57100	55900	49100	49400	73500	33900	56600	4100	19400
酸価[mgKOH/g]	18.4	13.2	15.4	13.5	12.9	12.7	13.6	16.4	15.5	11.1	18.6	15.1	8.25	105.4

【 0 0 9 2 】

10

20

30

40

50

【表3】

表3

		比較合成例1	比較合成例2	比較合成例3	比較合成例4	比較合成例5
ポリオール化合物(a)		C2090	P-2041	UC-100	P-2010	C2090
	重量部	315.8	327.1	274.5	325.6	282.9
	モル比					
(a)以外の ポリオール化合物						
	重量部					
	モル比					
主鎖用の 酸無水物基含有化合物		SA	SA	SA	SA	SA
	重量部	31.6	31.9	54.9	32.6	28.7
	モル比	2.00	1.95	2.00	2.00	2.03
エポキシ化合物		YD8125	EX-212L	EX-212L	YD8125	YD8125
	重量部	52.6	41	70.6	41.9	48.4
	モル比	0.97	0.93	0.95	0.75	0.99
側鎖用の 酸無水物基含有化合物		TH	TH	TH	TH	SA
	重量部	9.73	9.83	16.9	10.2	8.85
	モル比	0.41	0.40	0.41	0.41	0.63
重量平均分子量		51000	50400	29400	49400	59900
酸価[mgKOH/g]		13.5	13.6	19.4	13.9	18.1

10

20

【0093】

C-2090：株式会社クラレ製：3-メチル-1,5-ペンタンジオ-ル/1,6-ヘキサジオ-ル=9/1(モル比)共重合ポリカーボネートジオ-ル(重量平均分子量約2000)

T-5652：旭化成ケミカルズ株式会社製：C₅C₆共重合ポリカーボネートジオ-ル(数平均分子量約2000)

UHC50-200：宇部興産株式会社製：1,6-ヘキサジオ-ル/カプロラクトン=5/5共重合ポリカーボネートジオ-ル(重量平均分子量約2000)

UC-100：宇部興産株式会社製：1,4-シクロヘキサジメタン-ルベ-スのポリカーボネートジオ-ル(重量平均分子量約1000)

PTG-2000SN：保土ヶ谷化学株式会社製：ポリテトラメチレングリコール(数平均分子量約2000)

PTG-L2000：保土ヶ谷化学株式会社製：ポリテトラメチレングリコール(重量平均分子量約2000)

GI-2000：日本曹達株式会社製：水素添加型ポリブタジエングリコール(重量平均分子量約2100)

G-2000：日本曹達株式会社製：, -ポリブタジエングリコール(重量平均分子量約1800)

Poly-ip：出光興産株式会社製：水酸基末端液状イソプレン(重量平均分子量約2500)

KF-6002：信越化学工業株式会社製：両末端カルビノ-ル変性型シリコ-ンオイル

30

40

50

(重量平均分子量約3000)

P-1041: 株式会社クラレ製: 3-メチル-1,5-ペンタンジオ-ル/1,4-シクロヘキサジカルボン酸共重合ポリエステルポリオール(重量平均分子量約1000)

P-2041: 株式会社クラレ製: 3-メチル-1,5-ペンタンジオ-ル/1,4-シクロヘキサジカルボン酸共重合ポリエステルポリオール(重量平均分子量約2000)

P-2010: 株式会社クラレ製: 脂肪族ポリエステルポリオール(重量平均分子量約2000)

C-590: 株式会社クラレ製: 3-メチル-1,5-ペンタンジオ-ル/1,6-ヘキサジオ-ル=9/1(モル比)共重合ポリカーボネートジオ-ル(重量平均分子量約600)

TH: 新日本理化株式会社製: テトラヒドロ無水フタル酸

HNA-100: 新日本理化株式会社製: メチルピシクロ[2.2.1]ヘプタン-2,3-ジカルボン酸無水物

無水TMA: 無水トリメリット酸

SA: 新日本理化株式会社製: 無水コハク酸

YD-8125: 東都化成株式会社製: ビスフェノールA型エポキシ樹脂

EX-216L: ナガセケムテックス株式会社製: シクロヘキサジメタノ-ルジグリシジルエーテル

EX-214L: ナガセケムテックス株式会社製: 1,4-ブタンジオ-ルジグリシジルエーテル

EX-212L: ナガセケムテックス株式会社製: 1,6-ヘキサジオ-ルジグリシジルエーテル

BHPA: N,N-ビス(2-ヒドロキシプロピル)アニリン

DMA: ジメチロ-ルブタン酸

TMP: トリメチロ-ルプロパン

【0094】

(実施例1)

合成例1で得られた付加型ポリエステル樹脂(A)溶液の不揮発分100部に対して、熱伝導絶縁信頼性充填剤として、平均粒径10 μ mのアルミナ(アドマテック株式会社製、AO-509)600部を加えた。これに3mmのガラスビ-ズ(ポッタ-ズ・パロティ-ニ株式会社製、GB603M)を加え、さらにメチルエチルケトンを加えて粘度を調整し、ペイントコンディショナーで3時間を分散した。そして、得られた分散体を多官能グリシジルエーテル型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン株式会社製、EP1031S)20部を加えることで熱伝導性絶縁樹脂組成物を得た。得られた熱伝導性絶縁樹脂組成物を、コンマコーターを使用して剥離処理シート(厚さ75 μ mの離型処理ポリエチレンテレフタレ-トフィルム)に塗工し、100 $^{\circ}$ Cで2分間加熱乾燥して、乾燥膜厚が65 μ mの熱伝導性接着シートを作製した。

【0095】

(実施例2~29)

ポリエステル樹脂溶液をそれぞれ合成例2~29に変更した以外は、実施例1と同様に行い熱伝導性接着シートを作成した。

【0096】

(実施例30~38、比較例1~7)

実施例1の原料を表4または表5に記載された原料に変更した以外は、実施例1と同様に行い熱伝導性接着シートを作成した。

【0097】

10

20

30

40

【 表 4 】

表4

		実施例30	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36	実施例37	実施例38
エポキシエステル樹脂	種類	合成例2								
	重量部	100								
エポキシ樹脂	種類	EP1031S								
	重量部		20			10		20	20	20
熱伝導絶縁性充填剤	種類	Hグレード	PT160	バイロキスマ5301	酸化亜鉛1種	AO-509	AO-509	AO-509	AO-509	AO-509/Hグレード
	重量部		600	600		600	600	400	200	600

【 0 0 9 8 】

10

20

30

40

【 表 5 】

表5

種類	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
	比較合成例1	比較合成例2	比較合成例3	比較合成例4	比較合成例5	比較合成例2	比較合成例2
エポキシエステル樹脂			100			100	100
エポキシ樹脂			EP1031S			EP1031S	EP1032S
			20			20	20
熱伝導電気絶縁性充填剤			AO-509			1110	E1011
			600			250	600

10

20

30

40

【 0 0 9 9 】

EP1031S：ジャパンエポキシレジン株式会社製：多官能グリシジルエーテル型エポキシ樹脂

AO-509：アドマテック株式会社製：酸化アルミニウム（平均粒径：10 μm）

Hグレ-ド：トクヤマ株式会社製：窒化アルミニウム（平均粒径：1.1 μm）

50

P T 1 6 0 : モメンティブパフォ - マンスマテリアル株式会社製 : 窒化ホウ素 (平均粒径 : 1 6 μ m)

パイロキスマ 5 3 0 1 : 協和化学株式会社製 : 酸化マグネシウム (平均粒径 : 2 μ m)

酸化亜鉛 1 種 : ハクスイテック株式会社製 : 酸化亜鉛 (平均粒径 : 0 . 5 μ m)

1 1 1 0 : 三井金属株式会社製 : 銅粉

E - 1 0 1 1 : 東ソ - シリカ株式会社製 : シリカ

実施例および比較例で得られた熱伝導性接着シートについて、接着強度、半田浴耐性、加湿半田浴耐性、絶縁信頼性、熱伝導特性を以下の方法で評価した。

【 0 1 0 0 】

(1) 接着強度

幅 2 5 m m \times 長さ 1 1 0 m m の大きさの熱伝導性接着シートから剥離処理シートを剥がし、銅とポリイミドで構成された 2 層 C C L (住友金属鉱山株式会社、S 5 2 4 - 3 8 E 2 1) のポリイミド面とアルミ板との間に挟み、1 5 0 、 2 . 0 M P A の条件で 1 時間圧着処理を行い、評価用試験片を作製した。評価用試験片を 2 5 相対湿度 5 0 % の雰囲気下で、引っ張り速度 3 0 0 m m / m i n で T ピ - ル剥離試験を行い、接着強度 (N / c m) を測定した。この試験は、常温使用時における接着層の接着強度を評価するものであり、結果を次の基準で判断した。

・ ・ ・ 「 6 (N / c m) < 接着強度 」

・ ・ ・ 「 4 (N / c m) < 接着強度 6 (N / c m) 」

・ ・ ・ 「 2 (N / c m) < 接着強度 4 (N / c m) 」

× ・ ・ ・ 「 接着強度 2 (N / c m) 」

【 0 1 0 1 】

(2) 半田浴耐性

上記 (1) と同様に試験片を作製し、2 6 0 の溶融半田に、アルミ板面を接触させて 1 分間浮かべた。その後、試験片の外観を目視で観察し、熱伝導性絶縁層の発泡、浮き、剥がれ等の接着異常の有無を評価した。この試験は、半田接触時における熱伝導性絶縁層の熱安定性を、外観で評価するものであり、耐熱性の良好なものは、半田処理の前後で外観が変化しないのに対して、耐熱性の悪いものは、半田処理後に発泡や剥がれが発生する。これらの評価結果を次の基準で判断した。

・ ・ ・ 「 外観変化無し 」

・ ・ ・ 「 小さな発泡がわずかに観察される 」

・ ・ ・ 「 発泡が観察される 」

× ・ ・ ・ 「 激しい発泡や剥がれが観察される 」

【 0 1 0 2 】

(3) 加湿半田浴耐性

上記 (1) と同様に試験片を作製し、4 0 、相対湿度 9 0 % の雰囲気下で 7 2 時間放置して加湿させた後、2 6 0 の溶融半田に、アルミ板面を接触させて 1 分間浮かべた。その後、試験片の外観を目視で観察し、熱伝導性絶縁層の発泡、浮き、剥がれ等の接着異常の有無を評価した。この試験は、加湿させた状態での半田接触時における熱伝導性絶縁層の熱安定性を、外観で評価するものであり、耐湿熱性の良好なものは、外観が変化しないのに対して、耐湿熱性の悪いものは、半田処理後に発泡や剥がれが発生する。これらの評価結果を次の基準で判断した。

・ ・ ・ 「 外観変化全く無し 」

・ ・ ・ 「 外観変化ほとんど無し 」

・ ・ ・ 「 発泡が観察される 」

× ・ ・ ・ 「 激しい発泡や剥がれが観察される 」

【 0 1 0 3 】

(4) 絶縁信頼性

幅 6 5 m m \times 長さ 6 5 m m の大きさの熱伝導性接着シートから剥離処理シートを剥がし、厚さが 2 5 μ m のポリイミドフィルム [東レ・デュボン (株) 製 「カプトン 1 0 0 H 」]

10

20

30

40

50

とポリイミド上に銅回路が形成された櫛型パターン（導体パターン幅/スペース幅 = $50 \mu\text{m} / 50 \mu\text{m}$ ）印刷回路基板との間に挟み、 150 、 2.0MPa の条件で1時間圧着処理を行い、評価用試験片を作成した。この試験片の銅回路に、温度 130 、相対湿度 85% の雰囲気下で直流電圧 50V を連続的に 100 時間加え、 100 時間後の導体間の絶縁抵抗値を測定した。評価基準は以下の通りである。

- ・・・絶縁抵抗値 10^8 以上
- ・・・絶縁抵抗値 10^7 以上 10^8 未満
- ・・・絶縁抵抗値 10^6 以上 10^7 未満
- ×・・・絶縁抵抗値 10^6 未満

【0104】

(5) 熱伝導特性

$65 \text{mm} \times 65 \text{mm}$ の大きさの熱伝導性接着シートを 150 、 2.0MPa の条件で1時間圧着処理を行い、評価用試験片を作製した。その後、剥離処理シートを剥がし、幅 $10 \text{mm} \times$ 長さ 10mm の試験片を切り出し、 25 相対湿度 50% の雰囲気下で、周期加熱法熱拡散率測定装置（アルバック理工製、FTC-1）で熱拡散率を測定した。また、 150 、 2.0MPa の条件で1時間圧着処理した熱伝導シートの密度を水中置換法で測定した。さらに、示差走査熱量計DSC6220（エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製）で、試験片の比熱容量を測定した。そして、サンプルの熱拡散率、密度、比熱容量のデータから、評価用試験片の熱伝導率を算出した。評価基準は以下の通りである。

- ・・・熱伝導率 $1.0 \text{W} / \text{m} \cdot \text{k}$ 以上
- ・・・熱伝導率 0.5 以上 $1.0 \text{W} / \text{m} \cdot \text{k}$ 未満
- ・・・熱伝導率 0.2 以上 $0.5 \text{W} / \text{m} \cdot \text{k}$ 未満
- ×・・・熱伝導率 $0.2 \text{W} / \text{m} \cdot \text{k}$ 未満

【0105】

10

20

【表 6】

表6

	(1)接着強度	(2)半田浴耐性	(3)加湿半田浴耐性	(4)絶縁信頼性	(5)熱伝導特性
実施例1	○	○	○	◎	◎
実施例2	◎	○	◎	◎	◎
実施例3	○	○	○	◎	◎
実施例4	○	○	○	◎	◎
実施例5	○	◎	○	◎	◎
実施例6	○	○	○	◎	◎
実施例7	○	○	○	◎	◎
実施例8	○	○	○	◎	◎
実施例9	○	○	○	◎	◎
実施例10	○	○	○	◎	◎
実施例11	○	○	◎	◎	◎
実施例12	○	○	○	◎	◎
実施例13	○	○	○	◎	◎
実施例14	○	○	○	◎	◎
実施例15	△	○	○	◎	◎
実施例16	△	○	◎	◎	◎
実施例17	◎	○	○	◎	◎
実施例18	◎	○	○	◎	◎
実施例19	◎	○	○	◎	◎
実施例20	◎	○	○	◎	◎
実施例21	◎	○	◎	◎	◎
実施例22	◎	○	○	◎	◎
実施例23	◎	○	○	◎	◎
実施例24	◎	○	○	◎	◎
実施例25	△	○	◎	◎	◎
実施例26	○	○	○	◎	◎
実施例27	○	○	○	○	◎
実施例28	○	○	△	◎	◎
実施例29	△	◎	◎	◎	◎
実施例30	○	○	○	◎	◎
実施例31	○	○	○	◎	○
実施例32	◎	○	◎	◎	○
実施例33	◎	○	○	◎	○
実施例34	◎	○	○	◎	◎
実施例35	△	○	◎	◎	◎
実施例36	◎	○	◎	◎	◎
実施例37	◎	◎	◎	◎	△
実施例38	◎	○	◎	◎	◎
比較例1	○	×	×	×	◎
比較例2	×	×	×	×	◎
比較例3	△	×	△	×	◎
比較例4	△	×	×	×	◎
比較例5	△	×	×	×	◎
比較例6	◎	○	◎	×	◎
比較例7	×	◎	◎	◎	×

10

20

30

40

【0106】

表6から明らかなように、本発明の実施例1～38は、接着特性、半田耐熱性および絶縁信頼性をすべて満足している。

【0107】

一方、比較例1～5は、付加型ポリエステル樹脂の主鎖に飽和また不飽和の環状構造と酸無水物環を有する化合物(b)を使用していないため、絶縁信頼性、半田耐熱性、接着特性が著しく悪化した。また比較例6は、熱伝導性絶縁充填剤(C)が絶縁信頼性を持っていない銅粉を使用しているため、絶縁信頼性、半田耐熱性、接着特性が良好であるものの、絶縁信頼性は全くない。また、比較例7には、熱伝導性絶縁充填剤ではないシリカを

50

使用しているため、半田耐熱性、絶縁信頼性が良好であるが、接着特性と熱伝導特性が著しく悪化した。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平10-279911(JP,A)
特開平05-098047(JP,A)
特開2012-180497(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L
C09J
H01B 3
CAplus/REGISTRY(STN)